

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 84101379.0

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 08 F 6/02**  
**C 08 F 10/02**

⑱ Anmeldetag: 10.02.84

③① Priorität: 19.02.83 DE 3305782

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.08.84 Patentblatt 84/35

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Bruchstrasse 219  
D-4200 Oberhausen 13(DE)

⑦② Erfinder: Morguet, Hermann, Dr. Dipl.-Chem.  
Rosenheimshof 14  
D-4230 Wesel(DE)

⑦② Erfinder: Payer, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.  
Zedernweg 58  
D-4230 Wesel 1(DE)

⑦② Erfinder: Bühnen, Heinz-Dieter, Dipl.-Ing.  
Kapellenstrasse 56  
D-4200 Oberhausen 12(DE)

⑦② Erfinder: Zoller, Wilhelm, Dr. Dipl.-Chem.  
Im Torfveen 26  
D-4200 Oberhausen 14(DE)

⑦④ Vertreter: Reichelt, Karl-Heinz, Dr.  
m. Br. Ruhrchemie Aktiengesellschaft Abt. PLD Postfach  
13 01 60  
D-4200 Oberhausen 13(DE)

⑤④ Verfahren zur Polymerisation und Copolymerisation von Ethylen.

⑤⑦ Die Desaktivierung von Katalysatorsystemen aus einer Übergangsmetallverbindung und einer organischen Aluminiumverbindung, die zur Polymerisation von Ethylen oder zur Copolymerisation von Ethylen mit einem  $\alpha$ -Olefin bei Drücken oberhalb 500 bar und Temperaturen zwischen 150 und 350°C eingesetzt werden, erfolgt mit Stoffen, die unter Reaktionsbedingungen gasförmig sind.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 13

Verfahren zur Polymerisation und Copolymerisation  
von Ethylen

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Polymerisation und Copolymerisation von Ethylen bei Temperaturen zwischen 150 und 350°C und Drücken oberhalb 500 bar in Gegenwart von Ziegler-Katalysatoren.

- 5 Die Polymerisation und Copolymerisation von Ethylen in den genannten Temperatur- und Druckbereichen ist bekannt. Als Katalysatoren oder Initiatoren können die verschiedensten Substanzen eingesetzt werden, die im Verlauf der Reaktion Radikale oder Ionen bilden. Gebräuchliche Katalysatoren sind z.B. Sauerstoff, Peroxide wie Diacylperoxide  
10 oder Cumolhydroperoxid und aliphatische Azoverbindungen wie  $\alpha, \alpha'$ -Azo-isobutyronitril. Auch Ziegler-Katalysatoren, die ursprünglich für Niederdruckpolymerisation von Ethylen und Propylen entwickelt worden waren, finden inzwischen  
15 bei Hochdruckprozessen Anwendung.

- Die Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen unter hohem Druck erfolgt in Autoklaven oder in sogenannten Röhrenreaktoren. Nach dem Verlassen des Hochdruckreaktors wird das Reaktionsgemisch in wenigstens einen Separator  
20 geleitet, in dem solche Druck- und Temperaturbedingungen herrschen, daß das Ethylen und gegebenenfalls vorhandene Comonomere in einer oder mehreren Stufen von dem im Reaktor gebildeten Polymeren abgetrennt wird.

Bei Verwendung von Ziegler-Katalysatoren ist wegen deren hoher Reaktivität nicht auszuschließen, daß noch vorhandene Monomere auch im Separator polymerisiert werden, wobei es zur Bildung unerwünschter, niedermolekularer Produkte wie Wachse, kommt.

Um eine Nachpolymerisation in den Abscheide- und Kühlapparaten des Gaskreislaufsystems zu verhindern, setzt man dem Reaktionsgemisch nach Verlassen des Reaktors Substanzen zu, die den Katalysator desaktivieren.

- 10 Aus der DE-OS 26 07 601 ist es bekannt, für diesen Zweck Alkali- und/oder Erdalkalisalze gesättigter Fettsäuren oder aromatischer Carbonsäuren oder auch Zinkstearat einzusetzen. Hierbei handelt es sich um zum Teil schwerlösliche Verbindungen, die als verdünnte Lösungen in Kohlenwasserstoffen
- 15 gehandhabt werden müssen. Dadurch gelangen erhebliche Mengen Lösungsmittel in den Gaskreislauf, die mit dem Produkt ausgetragen oder anderweitig entfernt werden müssen. Darüber hinaus ist es technisch schwierig, kleine Mengen einer Lösung mit dem Polyethylen/Ethylen-Strom homogen zu ver-
- 20 mischen. Eine völlige Unterbindung der Polymerisation hinter dem Reaktor ist nur dann möglich, wenn große Mengen der desaktivierenden Verbindung zugesetzt werden. Die dabei entstehenden Umsetzungsprodukte werden im Kreis dem Reaktor wieder zugeleitet und führen zu einer Beeinträchtigung
- 25 der Polymerisationsreaktion.

Es bestand daher die Aufgabe, Verbindungen zu finden, die sich vollständig mit dem im Monomeren-Polymeren-Gemisch enthaltenen Katalysatorsystem zu nichtflüchtigen und nichtpolymerisationsaktiven Verbindungen umsetzen, leicht dosierbar sind und sich ohne Schwierigkeiten im Reaktions-

30

gemisch homogen verteilen. Darüber hinaus sollen diese Verbindungen in 1 benamittelrechtlicher Hinsicht unbedenklich sein und in den Produktionsanlagen keine Korrosionsprobleme hervorrufen.

- 5 Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Polymerisation von Ethylen oder zur Copolymerisation von Ethylen mit einem  $\alpha$ -Olefin in einem rohrförmigen Reaktor oder in einem Autoklaven und in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das aus einer Übergangsmetall-  
10 verbindung und einer organischen Aluminiumverbindung besteht bei Drücken oberhalb 500 bar und Temperaturen zwischen 150 und 350°C, wobei das Katalysatorsystem mit einer ausreichenden Menge wenigstens eines desaktivierenden Stoffes so behandelt wird, daß die Reaktionsprodukte  
15 der Desaktivierung im Polymeren verbleiben können, dadurch gekennzeichnet, daß die desaktivierenden Stoffe unter den Reaktionsbedingungen gasförmig sind.

- Als desaktivierende Stoffe, die unter den Reaktionsbedingungen gasförmig sind, können die verschiedensten Substanzen  
20 eingesetzt werden. Als Beispiele sauerstoffhaltiger Verbindungen seien genannt Sauerstoff, Wasser, Äther, Alkohole, Carbonsäuren, Ester, Aldehyde, Ketone, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Unter den stickstoffhaltigen Verbindungen kommen Ammoniak, Amine und Stickoxide in Betracht. Als  
25 schwefelhaltige Verbindungen Schwefelwasserstoff, Sulfide und Sulfoxide. Entscheidend ist, daß diese Verbindungen entsprechend den Druck- und den Temperaturverhältnissen in gasförmigem Zustand vorliegen. Dadurch wird sichergestellt, daß sie sich schnell und homogen im Monomeren-  
30 Polymeren-Strom verteilen. Als besonders geeignete und wirksame desaktivierende Verbindung hat sich das Kohlendioxid erwiesen. Kohlendioxid ist besonders leicht dosier-

bar, ergibt keine Nebenreaktionen und kann, ohne daß Schwierigkeiten befürchtet werden müssen, im Endprodukt verbleiben.

- Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten
- 5 Ziegler-Katalysatoren bestehen aus einer Übergangsmetallverbindung, im allgemeinen einer Titanverbindung. Besonders geeignet ist Titantrichlorid, das gegebenenfalls mit Aluminiumchlorid mischkristallisiert sein kann. Zweiter Bestandteil des Katalysatorsystems ist eine organische
- 10 Aluminiumverbindung. Hierzu zählen Monoalkylaluminiumdihalogenid, Dialkylaluminiummonohalogenid und insbesondere Trialkylaluminium. Die in den organischen Aluminiumverbindungen enthaltenen Alkylreste enthalten üblicherweise jeweils 2 bis 20 Kohlenstoffatome.
- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren ist ebenso für die Homopolymerisation von Ethylen geeignet, wie für die Copolymerisation von Ethylen mit anderen  $\alpha$ -Olefinen. Solche  $\alpha$ -Olefine sind z.B. Propylen, Buten-1 und Hexen-1. Sie sind im Polymerisat üblicherweise in Mengen bis 10 Gew.-%
- 20 enthalten.

- Die Polymerisation oder Copolymerisation des Ethylens wird in Autoklaven oder in Rohrreaktoren durchgeführt. Die Reaktionstemperatur beträgt 150 bis 350°C und insbesondere 170 bis 280°C, der Reaktionsdruck über 500 bar und insbesondere
- 25 800 bis 1600 bar. Bei Verwendung von Rohrreaktoren werden die Monomeren zunächst auf die Reaktionstemperatur von 130 bis 180°C aufgeheizt. Darauf dosiert man das Katalysatorsystem zu. Durch die freiwerdende Polymerisationswärme steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches auf
- 30 Werte von 150 bis 350°C an. Danach fällt sie durch Wärmeabführung nach außen langsam wieder ab. Die Polymerisation

kann durch Zugabe geeigneter Agenzien gesteuert werden; so fügt man den Monomeren zur Einstellung eines bestimmten Molekulargewichtsbereiches z.B. Wasserstoff zu. Nach einer Verweilzeit von 30 bis 240 sek. im Reaktor wird im  
5 Hochdruckabscheider auf 150 bis 300 bar entspannt. Das nichtumgesetzte Ethylen wird abgekühlt, neu komprimiert und dem Reaktor wieder zugeführt.

Die Polymerisation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird kontinuierlich durchgeführt. Daher müssen die Desakti-  
10 vatoren in das Reaktionsgemisch an einer Stelle eingeführt werden, wo die Polymerisation abgebrochen werden soll. Dieser Punkt kann sowohl vor als auch nach dem Reaktoraus-  
15 laßventil liegen. Nach einer zweckmäßigen Ausgestaltung der neuen Arbeitsweise speist man den Desaktivator unmittel-  
15 bar vor oder unmittelbar nach dem Reaktorauslaßventil ein. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man bei Durchführung der Polymerisation in einem rohrförmigen Reaktor den  
20 Desaktivator an einer Stelle, die  $1/5$  bis  $1/2$  der Reaktorlänge vor dem Auslaßventil liegt, zu.

Die Menge der zudosierten gasförmigen Verbindung muß ausreichen, um die Desaktivierung des Katalysatorsystems sicherzustellen. Diese Desaktivierung wird erreicht, wenn  
25 wenigstens eine Komponente des Katalysatorsystems, d.h. entweder die Übergangsmetallverbindung oder die organische Aluminiumverbindung mit dem Desaktivator reagiert hat. Üblicherweise setzt man die desaktivierenden Stoffe in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Mol und insbesondere von  
30 0,5 bis 1,5 Mol je Mol an Metall gebundenen Alkylgruppen ein.

Es hat sich gezeigt, daß bei einem Betrieb der Polymerisationsanlage ohne Desaktivator bereits nach wenig n Stunden Polymerbelegungen an den Kühlerinnenflächen des Kreislaufgassystems auftreten. Bei Einsatz der Desaktivatoren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bleiben die  
5 Kühlerinnenflächen des Kreislaufgassystems frei von hochmolekularen Wandbelägen.

---



Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 13Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Polymerisation von Ethylen oder zur Copolymerisation von Ethylen mit einem  $\alpha$ -Olefin in einem rohrförmigen Reaktor oder in einem Autoklaven und in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das aus einer Übergangsmetallverbindung und einer organischen Aluminiumverbindung besteht bei Drücken oberhalb 500 bar und Temperaturen zwischen 150 und 350°C, wobei das Katalysatorsystem mit einer ausreichenden Menge wenigstens eines desaktivierenden Stoffes so behandelt wird, daß die Reaktionsprodukte der Desaktivierung im Polymeren verbleiben können, dadurch gekennzeichnet, daß die desaktivierenden Stoffe unter den Reaktionsbedingungen gasförmig sind.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die desaktivierenden Stoffe sauerstoffhaltige Verbindungen sind.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die sauerstoffhaltigen Verbindungen Äther, Alkohole, Carbonsäuren, Ester, Aldehyde, Ketone und Kohlenoxide sind.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die sauerstoffhaltige Verbindung Kohlendioxid ist.

- 5.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die desaktivierenden Stoffe stickstoffhaltige Verbindungen sind.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltigen Verbindungen Ammoniak, Amine oder Stickoxide sind.
- 7.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die desaktivierenden Stoffe schwefelhaltige Verbindungen sind.
- 10 8.) Verfahren nach Anspruch 1 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die schwefelhaltigen Verbindungen Schwefelwasserstoff, Sulfide oder Sulfoxide sind.
- 9.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die desaktivierenden Stoffe unmittelbar vor oder  
15 unmittelbar nach dem Reaktorauslaßventil eingespeist werden.
- 10.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei Durchführung der Polymerisation in einem rohrförmigen Reaktor die desaktivierenden Stoffe an einer  
20 Stelle, die  $1/5$  bis  $1/2$  der Reaktorlänge vor dem Auslaßventil liegt, in den Reaktor eingespeist werden.
- 11.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die desaktivierenden Stoffe in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Mol, insbesondere 0,5 bis 1,5 Mol je Mol  
25 an Metall gebundene Alkylgruppen eingesetzt werden.



Europäisch s  
Pat ntamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0116917  
Nummer der Anmeldung

EP 84 10 1379

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
A	EP-A-0 001 150 (SOLVAY) * Ansprüche 1-3; Seite 1, Zeilen 18-22; Seite 4, Zeilen 9, 12-14; Seite 5, Zeilen 4-7, 11, 27; Seite 6, Zeile 7; Seite 7, Zeilen 16-21; Seite 9, Zeilen 3-6 *	1, 2	C 08 F 6/02 C 08 F 10/02
A	FR-A-2 274 633 (MITSUBISHI) * Anspruch 1; Seite 3, Zeilen 1, 21; Seite 4, Zeilen 1-4, 7-9 *	1	
D, A	FR-A-2 302 305 (SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES) * Anspruch 1 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
			C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-05-1984	Prüfer BOLETTI C.M.
<div><div><div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div><div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</div><div>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</div><div>A : technologischer Hintergrund</div><div>O : nichtschriftliche Offenbarung</div><div>P : Zwischenliteratur</div><div>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div></div><div><div>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</div><div>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</div><div>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</div><div>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div></div></div>			